

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-255587

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

C03C 8/24
C08K 3/22
C08K 3/40
C08K 5/05
C08K 5/103
C08L 33/10

(21)Application number : 2001-057660

(71)Applicant : NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 02.03.2001

(72)Inventor : KIKUTANI TAKETAMI

(54) GLASS PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide glass paste capable of sealing while keeping glass containing SnO in glass state even though fired.

SOLUTION: The glass paste containing a seal material containing SnO- containing glass powder and a vehicle is characterized in that a solution which prevents SnO in glass ingredient from oxidizing is used as the vehicle when fired in the air, to be concrete, solution of an acryl resin dissolved into a solvent of a higher alcohol and/or butyl carbitolacetate is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-255587

(P2002-255587A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)	
C 0 3 C	8/24	C 0 3 C	8/24	4 G 0 6 2
C 0 8 K	3/22	C 0 8 K	3/22	4 J 0 0 2
	3/40		3/40	
	5/06		5/06	
	5/103		5/103	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に属く				

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-57660 (P2001-57660)

(22) 出願日 平成13年3月2日 (2001.3.2)

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 菊谷 武民

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 発明の名称 ガラスペースト

(57) 要約

【課題】 焼成してもSnO含有ガラスがガラス状態を維持され、良好な封着が可能なガラスペーストを提供することである。

【解決手段】 SnO含有ガラス粉末を含む封着材料とビークルからなるガラスペーストであって、空气中で焼成したときに、ガラス成分中のSnOを酸化させない溶液をビークルとして用いることを特徴とする。具体的には高級アルコール及び／又はブチルカルビトールアセテートからなる溶媒にアクリル樹脂が溶解してなる溶液を用いる。

(2)

特開2002-255587

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SnO含有ガラス粉末を含む封着材料とビークルからなるガラスペーストであって、空气中で焼成したときに、ガラス成分中のSnOを酸化させない溶液をビークルとして用いることを特徴とするガラスペースト。

【請求項2】 SnO含有ガラス粉末を含む封着材料とビークルからなるガラスペーストであって、ビークルとして、高級アルコール及び／又はブチルカルビトールアセテートからなる溶媒にアクリル樹脂が溶解してなる溶液を用いることを特徴とするガラスペースト。

【請求項3】 高級アルコールとして、イソトリデシルアルコールを使用することを特徴とする請求項2のガラスペースト。

【請求項4】 アクリル樹脂として、ブチルメタアクリレートを使用することを特徴とする請求項2のガラスペースト。

【請求項5】 SnO含有ガラス粉末が、 P_2O_5-SnO 系ガラス粉末又は $P_2O_5-SnO-B_2O_3$ 系ガラス粉末であることを特徴とする請求項1又は2のガラスペースト。

【請求項6】 SnO含有ガラス粉末が、SnOを40～70mol%含有するガラスからなることを特徴とする請求項1、2又は5のガラスペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、封着に用いられるガラスペーストに関し、特に陰極線管(CRT)、プラズマディスプレイ(PDP)、蛍光表示管(VFD)、電界放射型ディスプレイ(FED)等の表示管の封着や、ICパッケージの封着等に用いられるガラスペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】陰極線管、プラズマディスプレイ、蛍光表示管、電界放射型ディスプレイ等の表示管の封着には、封着温度が430～500℃、熱膨張係数が70～100×10⁻⁶/℃程度の特徴をもつ封着材料を含むガラスペーストが使用されている。

【0003】従来、この種の材料には、低温度で封着可能な $PbO-B_2O_3$ 系ガラス粉末と耐火性フィラー粉末が主成分として用いられている。しかしながら、最近では環境問題の観点から、鉛を含まない封着材料が求められており、 P_2O_5-SnO 系や $P_2O_5-SnO-B_2O_3$ 系等のSnO含有ガラス粉末を用いた封着材料が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】表示管を封着する場合、樹脂としてエチルセルロース、溶媒としてテルピネオールを用いたビークルや、樹脂としてニトロセルロース、溶媒として酢酸イソアミルを用いたビークルに封着

2

材料を混練したガラスペーストが広く用いられている。

【0005】しかしながら、上記したSnO含有ガラス粉末を含む封着材料と、従来のビークルとを混練して作製したガラスペーストを空气中で焼成した場合、SnO含有ガラスがガラスの状態を維持できず、封着ができないという問題を生じることがある。

【0006】本発明の目的は、空气中で焼成してもSnO含有ガラスがガラス状態で維持され、良好な封着が可能なガラスペーストを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のガラスペーストは、SnO含有ガラス粉末を含む封着材料とビークルからなるガラスペーストであって、空气中で焼成したときに、ガラス成分中のSnOを酸化させない溶液をビークルとして用いることを特徴とする。

【0008】また本発明のガラスペーストは、SnO含有ガラス粉末を含む封着材料とビークルからなるガラスペーストであって、ビークルとして、高級アルコール及び／又はブチルカルビトールアセテートからなる溶媒にアクリル樹脂が溶解してなる溶液を用いることを特徴とする。

【0009】

【作用】本発明のガラスペーストは、SnO含有ガラス粉末を主成分とする封着材料と、樹脂を溶解した溶剤からなるビークルとで構成される。

【0010】SnO含有ガラスは、従来から広く使用されている $PbO-B_2O_3$ 系ガラスとは異なり、ガラス成分中のSnOが酸化され易い。特にエチルセルロースをテルピネオールに溶解させたビークルや、ニトロセルロースを酢酸イソアミルに溶解させたビークルを用いた従来のガラスペーストでは、ガラス成分中のSnOがSnO₂へと容易に酸化されてしまう。これは焼成時に発生する有機成分起因のカーボンによるものと考えられる。

【0011】これに対し、本発明では、ビークルとして、空气中で焼成してもガラス成分中のSnOを酸化させない溶液を使用する。具体的には、高級アルコールやブチルカルビトールアセテートにアクリル樹脂を溶解させたビークルを使用することにより、ガラス成分中のSnOの酸化を防止することができる。SnOの酸化が防止されるメカニズムは明らかではないが、従来のビークルと比べ、ガラスペーストを焼成したときに発生するCO₂の発生量が少ないか、或いはCO₂の発生する温度が異なることによるものと推測される。

【0012】以下、本発明のガラスペーストを詳述する。

【0013】本発明のガラスペーストは、封着材料としてSnO含有ガラス粉末を含む。一般に、ガラス成分であるSnOは酸化されてSnO₂に変化しやすいが、組成中にSnO₂が多くなるとガラスが不安定になり、ガラス状態を維持しにくくなる。この傾向は、SnO含有

(3)

特開2002-255587

3

量が多くなるほど、具体的には約40mol%以上、特に50mol%以上になると顕著になる。また組成系にも左右され、例えば P_2O_5-SnO 系ガラスよりも、 $P_2O_5-SnO-B_2O_3$ 系ガラスの方がこの傾向が強い。

【0014】本発明においては、 SnO の含有量の多少に関わらず、或いは組成系に関わらず、恒々の SnO 含有ガラス粉末が使用可能である。特に SnO 成分が40mol%以上、特に50mol%以上である高 SnO 含有ガラスに対して有効である。なお SnO 成分の含有量が40mol%未満のガラスを使用しても差し支えないことは言うまでもない。また SnO 含有量の上限は特に制限はないが、ガラスの熔融安定性を考慮すると70mol%以下のガラスを使用することが好ましい。またガラス系に関しては、 P_2O_5-SnO 系ガラス、 $P_2O_5-SnO-B_2O_3$ 系ガラスの何れについても良好に使用できる。

【0015】 P_2O_5-SnO 系ガラスの好適な例としては、mol%で P_2O_5 25~50%、 SnO 40~70%、 ZnO 0~20%、 Li_2O 0~10%、 Al_2O_3 0~10%、 SiO_2 0~10%の組成を有するガラスが挙げられる。また $P_2O_5-SnO-B_2O_3$ 系ガラスの好適な例としては、mol%で P_2O_5 15~35%、 SnO 40~65%、 B_2O_3 15~25%、 ZnO 0~15%、 Li_2O 0~10%、 Al_2O_3 0~10%、 SiO_2 0~5%の組成を有するガラスが挙げられる。

【0016】なお封着材料には、熱膨張係数の調整、機械的強度の向上、流動性の改善等の目的で、耐火性フィラー粉末を含有させることができる。例えばコージェライト、ジルコン、酸化錫、酸化ニオブ、リン酸ジルコニウム、ウイレライト、ムライト、 $NbZr(PO_4)_2$ セラミック等のフィラー粉末を使用することができる。さらに上記したような耐火性物質粉末は、2種以上を混合して使用しても良い。またガラス粉末と耐火性物質粉末の混合割合は0~55体積%であることが好ましい。

【0017】また本発明のガラスペーストは、ビークルとして、高級アルコール及び/又はブチルカルビトールアセテート $CH_3(CH_2)_4(OCH_2CH_2)OOCCH_3$ からなる溶媒にアクリル樹脂が溶解してなる溶液を使用できる。

【0018】代表的な高級アルコールとしては、 $C_nH_{2n+1}OH$ ($n=8\sim20$) で表されるイソヘキシルアルコールからイソアイコシルアルコールを用いる事が可能であるが、粘性を考慮するとイソデシルアルコール ($n=10$) 以上の分子量を持つ方が、粉末と混合した場合の適性粘性にしやすい。また、焼成時の焼却しやすさを考慮するとイソヘキサデシルアルコール ($n=16$) 以下の分子量を持つものが好ましい。従って、使用する高級アルコールはイソデシルアルコールやイソトリデシルアルコールが好適であるが、トータルバランス

4

からイソトリデシルアルコールが最適である。

【0019】アクリル樹脂としては、分子量が高く、溶媒へ溶解後の粘性上昇が期待できるブチルメタアクリレートが作業性の面から好ましい。なおブチルメタアクリレートはノルマルブチルメタアクリレート、イソブチルメタアクリレート、及びこの両者のコポリマーなどであるが、ペースト粘性、焼成状態等から総合的に判断するとイソブチルメタアクリレートが最も適している。

【0020】

10 【実施例】以下、実施例に基づいて本発明のガラスペーストを説明する。

【0021】表1は、本実施例で使用する SnO 含有ガラス粉末(試料a、b)を、また表2は本実施例で使用する封着材料(試料A、B)をそれぞれ示している。

【0022】

【表1】

	a	b
ガラス組成(mol%)		
P_2O_5	22	34
SnO	51	60
B_2O_3	21	—
ZnO	5	5.5
Al_2O_3	1	0.5
熔融温度 (°C)	900	850

【0023】

【表2】

	A	B
混合割合(vol%)		
ガラス粉末a	77	—
ガラス粉末b	—	75
酸化錫粉末	23	—
γ-γ' (274)粉末	—	25
焼成温度 (°C)	480	460
ガラス転移点 (°C)	332	298
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$)	77	78
流動径 (mm)	23.5	24.5

【0024】各試料は次のようにして調製した。まず表1の組成となるように、ガラス原料を調合し、空气中で1~2時間熔融した。次いで熔融ガラスを水冷ローラー間に通して薄板状に成形し、ボールミルにて粉碎後、目開き105 μm の篩を通過させて、平均粒径約10 μm のガラス粉末を得た。

(4)

特開2002-255587

5

5

【0025】さらに各ガラス粉末を表2に示す割合で耐火性フィラー粉末と混合し、封着材料を作製した。これらの材料のガラス転移点、熱膨張係数、及び流動性を評価したところ、ガラス転移点が332℃及び295℃、30～250℃における熱膨張係数が $7.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 及び $7.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流動径が2.3、5mm及び2.4、5mmと、何れも封着用に適した特性を有していた。なお流動性の評価は、ビークルと混合せず、粉末のみを焼成して行ったものであるが、これらの焼成状態は何れも光沢のある表面を持っており、ガラス状態を維持していることが認められた。

【0026】尚、ガラス転移点は示差熱分析(DTA)*

*により、また熱膨張係数は昇降式熱膨張測定装置により求めた。流動性は次のようにして評価した。まず材料の密度分に相当する重量の試料粉末を金型により外径20mmのボタン状にプレスした。次にこのボタンを窓板ガラスの上に受せ、空气中、表の焼成温度まで10℃/分の速度で昇温して10分間保持した後、ボタンの直径を測定した値を示した。

【0027】表3は上記封着材料を用いた本発明のガラスペーストの実施例(試料No. 1～4)を、表4は比較例(試料No. 5～8)をそれぞれ示している。

【0028】

【表3】

	1	2	3	4
封着材料	A	A	B	B
ビークル				
溶媒	イソプロピルアルコール	B C A	イソプロピルアルコール	B C A
樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
粘性	適当	適当	適当	適当
焼成状態	良好	良好	良好	良好

【0029】

※ ※ 【表4】

	5	6	7	8
封着材料	A	A	B	B
ビークル				
溶媒	イソプロピルアルコール	酢酸イソプロピル	イソプロピルアルコール	酢酸イソプロピル
樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂
粘性	適当	適当	適当	適当
焼成状態	不良	不良	不良	やや不良

【0030】各試料は次のようにして調製した。まず用意した封着材料と、表3、4に示した溶媒および樹脂からなるビークルとを、重量比で10：1の割合で混合し、3本ロールミルにより混練して均一分散処理を行いペースト状の試料を得た。なお樹脂量は、溶媒に対して5重量%とした。また表中の「BCA」は、ブチルカルビトールアセテートを示している。

【0031】次に得られた試料をソーダガラス板上にスクリーン印刷法で均一厚みに塗布した。焼成は、すべて空气中で行い、乾燥(溶剤の揮発)のために150℃で10分間保持し、続いて封着材料の焼成温度まで昇温して、その温度で10分間保持して本焼成を行った。このようにして焼成した後の試料表面を目視で評価した。

【0032】その結果、本発明の実施例であるNo. 1～4の試料は滑らかな光沢のある表面を呈しており、ガラス状態を維持していることが分かった。またペーストの作業粘性も適当であり、使用に適していた。

【0033】一方、比較のために作製したNo. 5～8の試料は、いずれも光沢がなく、粉末がそのまま焼結し

た様な状態であり、ガラス状態が維持できなかったことが分かる。またこの状態はエチルセルロースを使用した場合の方がニトロセルロース樹脂を使用した場合よりも顕著に悪かった。

【0034】尚、ペーストの粘度は、ペースト作製直後に粉末成分とビークルの分離が生じるかどうか、及びガラス板にペーストを塗布した際に塗布形状が維持されているかどうか(ペーストのたれ等の有無)を確認することにより評価した。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のガラスペーストは、空气中で焼成してもSnO含有ガラスがガラス状態で維持され、良好な封着が可能である。それゆえ陰極線管(CRT)、プラズマディスプレイ(PDP)、蛍光表示管(VFD)、電界放射型ディスプレイ(FED)等の表示管の封着に用いられるガラスペーストとして好適である。また本明細書では表示管用途について説明したが、本発明の用途はこれに限られるものではなく、例えばICパッケージの封着用途に用いること

(5)

特開2002-255587

7

8

も可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

フィード (参考)

C 0 8 L 33/10

C 0 8 L 33/10

Fターム(参考) 4G062 AA09 BB09 CC10 DA01 DB02
 DB03 DC04 DD04 DD05 DE03
 DF01 EA01 EA10 EB01 EC01
 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01
 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01
 FE05 FE06 FF01 FG01 FH01
 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10
 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01
 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11
 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01
 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01
 KK03 KK05 KK07 KK10 KK28
 KK25 KK27 KK28 NN30 NN32
 PP13 PP15
 4J002 BG051 DL006 EC067 EH047
 GJ01 GQ00 HA08